

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-18986

(P2004-18986A)

(43) 公開日 平成16年1月22日(2004.1.22)

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

C 23 C 16/26

C 23 C 16/50

F 1

C 23 C 16/26

C 23 C 16/50

テーマコード (参考)

4K030

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願2002-179023 (P2002-179023)

(22) 出願日

平成14年6月19日(2002.6.19)

(71) 出願人 000006264

三菱マテリアル株式会社

東京都千代田区大手町1丁目5番1号

(71) 出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

(74) 代理人 100064908

弁理士 志賀 正武

(74) 代理人 100108578

弁理士 高橋 昭男

(74) 代理人 100101465

弁理士 青山 正和

(74) 代理人 100117189

弁理士 江口 昭彦

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 放電電極およびその製造方法

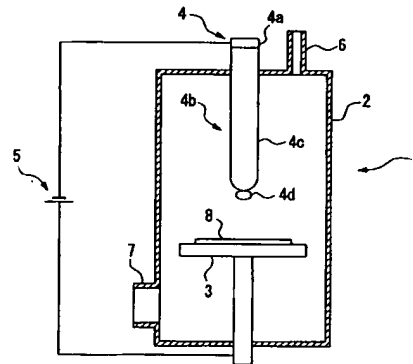
(57) 【要約】

【課題】 成膜に用いられても脆化や消耗が少ないと共に電子放出能力が低下せず、高品質に成膜を行うことのできる放電電極、およびその製造方法を提供すること。

【解決手段】 陰極部4および陽極部3が備えられた電子放出空間と、陰極部4および陽極部3に電圧を印加する電源部5とを備えて構成される放電装置1に用いられ、電子放出空間に電子を放出するための放電電極4bであって、電子放出部4dがカーボンナノチューブを有する炭素構造体で構成されていることを特徴とする。

【選択図】

図1



## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極であって、  
電子放出部がカーボンナノチューブを有する炭素構造体で構成されていることを特徴とする放電電極。

## 【請求項 2】

陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極であって、  
電子放出部がカーボンナノチューブと他の炭素同素体とを有する炭素構造体で構成されていることを特徴とする放電電極。 10

## 【請求項 3】

請求項 1 または請求項 2 に記載の放電電極において、  
電子放出部を構成する炭素構造体の 30% 以上がカーボンナノチューブで形成されていることを特徴とする放電電極。

## 【請求項 4】

陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極の製造方法であって、  
反応ガスの雰囲気中に配置された前記陽極部と前記陰極部との間の放電により発生させられたプラズマによって、該陰極部にカーボンナノチューブを有する塊状の炭素構造体を合成し、該炭素構造体から放電電極の電子放出部を形成することを特徴とする放電電極の製造方法。 20

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

## 【発明の属する技術分野】

この発明は、放電装置に用いられる放電電極に関するもので、とくに炭素膜成膜装置の放電装置に用いられる放電電極、およびその製造方法に関する。 30

## 【0002】

## 【従来の技術】

一般に、中空構造をもつ炭素物質であるフラーレンのうち、チューブ状フラーレンであるカーボンナノチューブは、六角形の炭素原子が螺旋状に連なって中空の細い筒を形成しており、直径 1 ～ 数 10 nm、長さ数  $\mu$  m の炭素繊維である。カーボンナノチューブには、その構造により単層カーボンナノチューブおよび多層カーボンナノチューブがある。また、カーボンナノチューブは特異な電気化学的特性、機械的特性、ガス吸蔵特性、および光学的特性により今後の幅広い応用が期待されている材料である。カーボンナノチューブの合成方法として、反応ガスの雰囲気中において炭素棒間に放電を行いプラズマを発生させることによって、陰極部にカーボンナノチューブが合成される合成方法が知られている。 40

## 【0003】

従来、ダイヤモンド膜を含む炭素膜の成膜装置であるプラズマ成膜装置の放電装置に用いられる放電電極として、タングステンやタンタルなどの高融点金属が用いられている。プラズマ成膜装置は、反応室内に上記放電電極が用いられた陰極部と、基板が載置された陽極部と、陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えた構成とされている。そして、反応室内を反応ガスの雰囲気とした後、電圧を印加して放電状態とし、プラズマを発生させて基板にダイヤモンド膜を形成させる。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

ところで、上記高融点金属の放電電極は、電極に用いられる金属がカーバイド化してしま 50

うことや、反応ガス中の水素によって脆化してしまうことにより、亀裂が生じやすくなり消耗が早いという問題があった。また、金属表面にカーボン膜が生成されてしまい、放電が阻害されてしまうという問題があった。また、放電電極の金属原子が、成膜される炭素膜中に混入して炭素膜に欠陥が生じてしまい、たとえば半導体などのデバイスとして使用できないという問題があった。また、このような問題を解決するためにグラファイトを電極として用いることが考えられるが、この場合、反応ガスによって電極がエッチングされてしまい消耗が激しく、実用化に向いていないという問題があった。

【0005】

本発明は、このような背景の下になされたものであって、成膜に用いられても脆化や消耗が少ないと共に電子放出能力が低下せず、高品質に成膜を行うことのできる放電電極、およびその製造方法を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、この発明は以下の手段を提案している。

請求項1に係る発明は、陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極であって、電子放出部がカーボンナノチューブを有する炭素構造体で構成されていることを特徴とする。

【0007】

この発明に係る放電電極によれば、カーボンナノチューブを有する炭素構造体で電子放出部が構成されているので、放電により発生したプラズマと反応ガスとによって基板に炭素膜が成膜されると共に、電子放出部のカーボンナノチューブが成長する。つまり、放電電極に脆化や消耗が生じるのではなく、カーボンナノチューブが成長することによって、より炭素構造体が安定化すると共に電子放出能力も低下しないのである。また、カーボンナノチューブの炭素原子が成膜される炭素膜、たとえばダイヤモンド膜に混入してもプラズマ中で再度解離する事で基板成長面ではダイヤモンドとして取り込まれる。もしくは、同素体であることから物性を損なうものではない。これにより、長期間において安定して炭素膜の成膜に用いることができ、高品質に炭素膜の成膜を行うことのできる放電電極を構成することができる。

【0008】

請求項2に係る発明は、陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極であって、電子放出部がカーボンナノチューブと他の炭素同素体とを有する炭素構造体で構成されていることを特徴とする。

【0009】

この発明に係る放電電極によれば、カーボンナノチューブと他の炭素同素体とを有する炭素構造体で電子放出部が構成されているので、電子放出特性に優れ、安定して炭素膜の成膜に用いられ、金属原子などによる欠陥の生じることなく炭素膜の成膜を行うことができる。ここで、他の炭素同位体とは、フラーレンやグラファイトなどの粒状の炭素物質である。これにより、炭素膜の成膜に用いて好適な放電電極を構成することができる。

【0010】

請求項3に係る発明は、請求項1または請求項2に記載の放電電極において、電子放出部を構成する炭素構造体の30%以上がカーボンナノチューブで形成されていることを特徴とする。

【0011】

この発明に係る放電電極によれば、電子放出部を構成する炭素構造体の30%以上、好ましくは50%、より好ましくは80%以上がカーボンナノチューブで構成されているので、良好な電子放出特性を得ることができると共に、安定して高品質な炭素膜の成膜を行える放電電極を構成することができる。

【0012】

10

20

30

40

50

請求項 4 に係る発明は、陰極部および陽極部が備えられた電子放出空間と、該陰極部および陽極部に電圧を印加する電源部とを備えて構成される放電装置に用いられ、前記電子放出空間に電子を放出するための放電電極の製造方法であって、反応ガスの雰囲気中に配置された前記陽極部と前記陰極部との間の放電により発生させられたプラズマによって、該陰極部にカーボンナノチューブを有する塊状の炭素構造体を合成し、該炭素構造体から放電電極の電子放出部を形成することを特徴とする。

#### 【0013】

この発明に係る放電電極の製造方法によれば、陰極部に合成されたカーボンナノチューブを有する塊状の炭素構造体から放電電極の電子放出部を形成するので、電子放出特性に優れ、安定して炭素膜の成膜に用いられ、金属原子などによる欠陥の生じることなく炭素膜を成膜できる放電電極を製造することができる。また、放電電極の炭素構造体を合成した後、同一の装置で炭素膜の成膜を行うこともできる。これにより、装置追加などの設備投資をしなくても放電電極を製造することができるので、低コストで放電電極を製造することができる。

#### 【0014】

##### 【発明の実施の形態】

以下、図面を参照し、この発明の実施の形態について説明する。

図 1 は本発明の実施の形態の放電電極が用いられたダイヤモンド膜成膜装置であるプラズマ放電装置の概略構成図である。プラズマ放電装置 1 は、放電空間である反応室 2 の内部に設置された陽極部 3 と陰極部 4 との間に電圧を印加する電源部 5 を備えて構成されている。反応室 2 には、反応ガスを導入するための反応ガス導入部 6 と、内部のガスを排気するための排気部 7 とが設けられている。

#### 【0015】

反応室 2 の内部は、反応ガス導入部 6 から水素、メタンなどの反応ガスが導入されることにより反応ガスの雰囲気とされる。また、排気部 7 には真空ポンプ（図示せず）などの排気手段が接続されており、反応室 2 の内部を減圧雰囲気とすることが可能となっている。陽極部 3 は平板状に構成されて試料ステージをかねており、陽極部 3 の上に基板 8 が載置され、電源部 5 の正極側に接続されている。

#### 【0016】

陰極部 4 は、電源部 5 の負極側に接続される端子部 4 a と、端子部 4 a に隣接して設けられた放電電極 4 b とを有する構成とされている。放電電極 4 b は、高融点金属である W（タングステン）、Ta（タンタル）、および Mo（モリブデン）などからなる導電部 4 c と、導電部 4 c に隣接して設けられた電子放出部 4 d とを有する構成とされている。電子放出部 4 d は、カーボンナノチューブを有する炭素構造体の塊として構成されており、導電部 4 c より大きな熱電子放出特性とされている。また、高融点金属製の放電電極と同等の耐熱温度特性を有している。

#### 【0017】

また、電子放出部 4 d を構成する炭素構造体の微細な構成としては、カーボンナノチューブが毛玉状に絡まりあった綿のような構成とされており、カーボンナノチューブ以外の炭素同位体による粒状の炭素物質もカーボンナノチューブに絡まりあって構成されている。ここで、他の炭素同位体としてフラーレンやグラファイト、およびオニオンフラーレンなどが挙げられる。オニオンフラーレンとは、タマネギのような多層構造を有するオニオン構造のフラーレンのことである。

#### 【0018】

図 2 に、透過型電子顕微鏡（TEM）による電子放出部 4 d の炭素構造体の像を示す。図において、右下に示されている目盛りが 20 nm で、カーボンナノチューブが棒状に映し出されており、他の炭素同位体が粒状に映し出されている。図より、炭素構造体はカーボンナノチューブ、フラーレン、およびグラファイトが複雑に混在して構成されていることが分かる。

#### 【0019】

また、このようなTEM像を用いて画像解析を行うことにより、炭素構造体のカーボンナノチューブの構成比率が求められる。より詳細に説明すると、線状の物質つまりカーボンナノチューブの面積を $S_1$ とし、それ以外の粒状の物質の面積を $S_2$ とすると、 $S_1 / (S_1 + S_2) \times 100$ により構成比率(%)が算出される。本実施の形態においては、炭素構造体の60%以上がカーボンナノチューブで構成されている。

#### 【0020】

つぎに、放電電極4bの製造方法について説明する。

放電電極4bの製造には、図1に示されたプラズマ放電装置1と同一の装置が用いられ、電子放出部4dが形成されておらず導電部4cから放電が起こる構成とされている。そして、プラズマ放電装置1の反応室2の内部を反応ガスの雰囲気とし、0.5～500 Torrの圧力とし、500V以上の印加電圧、かつ0.5～50A、より好ましくは1～10Aの放電電流で放電を行う。このような印加電圧および放電電流による放電は、異常グロー放電と呼ばれる放電領域で、高密度なプラズマが導電部4cの広い範囲で発生し、大量にカーボンナノチューブが合成される。反応ガスとしては、水素とメタンの混合ガスが用いられる。

#### 【0021】

このような条件で放電を開始すると、放電により発生したプラズマと反応ガスが反応し、導電部4cの放電が行われた面にカーボンナノチューブが合成される。また、放電によりカーボンナノチューブ以外のフラーレンやグラファイトなども合成されてお互いに絡み合い、さらに放電を続けていくと、これらの炭素構造体が成長し、図に示すような塊として電子放出部4dが形成される。このとき、炭素構造体の30%以上、好ましくは50%、より好ましくは80%以上がカーボンナノチューブで構成されるように合成が行われる。このように、導電部4cの先端に電子放出部4dが形成されて放電電極4bが製造される。

#### 【0022】

上述したように製造された放電電極4bは、その状態でダイヤモンド膜成膜に用いられる。プラズマ放電装置1の陽極部3である試料ステージ上にシリコンなどの基板8を載置して、発生するプラズマが基板8の全面に広がるように、印加電圧を650V、放電電流を4Aの放電条件で放電が行われる。また、反応ガスとして水素とメタンの混合ガスを用い、ガスの供給量は水素を500sccm、メタンを10sccmとし、反応室2の内部の圧力は100Torrとする。このとき、放電電極4bの電子放出部4dから電子が放出され、より微細的には、電子放出部4dを構成する炭素構造体のカーボンナノチューブの先端から電子が放出される。

#### 【0023】

これにより、基板8の全面にダイヤモンド膜が成膜されると共に、カーボンナノチューブがさらに成長していく。このとき、炭素構造体の30%以上、好ましくは50%、より好ましくは80%以上がカーボンナノチューブで構成されているので、良好な電子放出特性が得られる。また、電子放出部4dが炭素構造体で構成されるので、成膜されるダイヤモンド膜に炭素原子以外の原子が混入することによる欠陥の生じないダイヤモンド膜が成膜される。

#### 【0024】

上述したようにダイヤモンド膜成膜に用いられるプラズマ放電装置1の陰極部4の放電電極4bの電子放出部4dがカーボンナノチューブを有する炭素構造体で構成されているので、放電電極4bに脆化や消耗が生じることがなく、長期間において安定して放電電極4bを用いることができる。つまり、電子放出部4dのカーボンナノチューブが成長することによって、炭素構造体がより安定化されるので、放電電極4bを長期間において用いることができるのである。また、高品質なダイヤモンド膜を成膜することができる。

#### 【0025】

なお、本実施の形態においては、放電電極4bの電子放出部4dを構成する炭素構造体は、カーボンナノチューブ、フラーレン、オニオンフラーレン、およびグラファイトを有す

10

20

30

40

50

る構成とされているが、これ以外の炭素同素体を有して構成されていてもよく、カーボンナノチューブから良好に電子放出が行われる構成であればよい。また、炭素構造体が100%のカーボンナノチューブで構成されていてもよいことは、言うまでもない。

【0026】

また、電子放出部4dの構成として、陰極部4の導電部4cの先端部に設けられた塊状（バルク状）の炭素構造体が電子放出部4dとされる構成としたが、導電部4cの表面にカーボンナノチューブを有する炭素構造体を塗りつけて、膜状に電子放出部4dが構成された放電電極4bとしてもよい。また、導電部4cを設けずに陰極部4の端子部4aに電子放出部4dを隣接して設け、放電電極4bの全体が電子放出部4dとして構成されていてもよい。

10

【0027】

【発明の効果】

以上説明したように、請求項1から3に係る発明によれば、カーボンナノチューブを有する炭素構造体、またはカーボンナノチューブと他の炭素同素体とを有する炭素構造体で放電電極の電子放出部が構成されているので、電子放出特性に優れ、安定して炭素膜の成膜に用いることのできる放電電極を構成することができる。とくに、炭素構造体の10%以上がカーボンナノチューブで形成されているので、良好な電子放出特性を得ることができる。また、放電電極を構成する炭素原子が成膜される炭素膜、たとえばダイヤモンド膜に混入してもプラズマ中で再度解離する事で基板成長面ではダイヤモンドとして取り込まれる。もしくは、同素体であることから物性を損なうものではないので、欠陥のない炭素膜を成膜することができる。これにより、安定して高品質な炭素膜が成膜される放電電極を構成することができる。

20

【0028】

また、請求項4に係る発明によれば、放電電極の電子放出部を陰極部に合成されたカーボンナノチューブを有する塊状の炭素構造体から形成するので、電子放出特性に優れ、安定して炭素膜の成膜に用いられ、金属原子などによる欠陥の生じることなく炭素膜を成膜できる放電電極を製造することができる。また、放電電極の炭素構造体を合成した後、同一の装置で炭素膜の成膜を行うこともでき、装置追加などの設備投資をしなくても放電電極を製造することができる。これにより、低コストで高性能な放電電極を製造することができる。

30

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態における放電電極が備えられたプラズマ放電装置の概略構成図である。

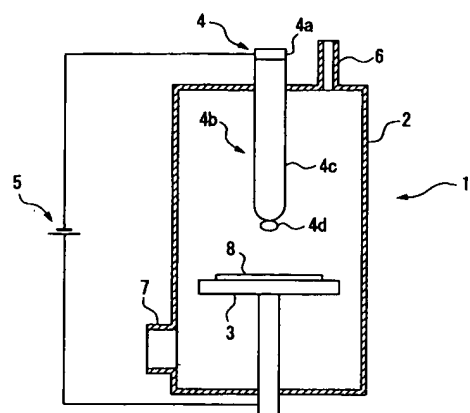
【図2】放電電極を構成する炭素構造体のTEM像である。

【符号の説明】

- 1 プラズマ放電装置（放電装置）
- 2 反応室
- 3 陽極部
- 4 陰極部
- 4b 放電電極
- 4d 電子放出部
- 5 電源部

40

【図 1】



【図 2】



---

フロントページの続き

(74)代理人 100120396

弁理士 杉浦 秀幸

(74)代理人 100108453

弁理士 村山 靖彦

(74)代理人 100106057

弁理士 柳井 則子

(72)発明者 吉川 博道

埼玉県さいたま市北袋町1丁目297番地 三菱マテリアル株式会社総合研究所大宮センター内

(72)発明者 西山 昭雄

茨城県那珂郡那珂町向山1002-14 三菱マテリアル株式会社総合研究所那珂センター内

(72)発明者 古賀 義紀

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所 つくばセンター内

Fターム(参考) 4K030 AA10 AA17 BA28 FA03 KA15 KA46